Aus dem Hygienischen Institut der Universität Rostock.

Ueber das

Vorkommen gemischter Fettsäure-Glyceride im tierischen Fette.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

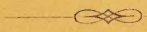
zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Willy Hansen

aus Rostock.



München.

Druck von R. Oldenbourg.

1902.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549205_0074

Aus dem Hygienischen Institut der Universität Rostock.

Ueber das

Vorkommen gemischter Fettsäure-Glyceride im tierischen Fette.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Willy Hansen

aus Rostock.

München.

Druck von R. Oldenbourg.

1902.

Referent: Prof. Dr. Michaelis.

(Aus dem Hygienischen Institut der Universität zu Rostock.)

I.

Seit der Untersuchung von Chevreul über die tierischen Fette betrachtet man ganz allgemein dieselben als Mischungen der Triglyceride derjenigen Fettsäuren, welche bisher im Körper der Tiere, bezw. in der von den letzteren abgesonderten Milch gefunden wurden, im wesentlichen: Butter-, Capron-, Capryl-, Caprin-, Palmitin-, Stearin- und Ölsäure.

In allen Lehrbüchern, aber auch in den ausführlichsten Handbüchern der reinen und angewandten Chemie wird demzufolge angegeben, dafs die tierischen Fette aus den Triglyceriden der genannten Fettsäuren, hauptsächlich aber aus Tripalmitin, Tristearin und Triolein in wechselnden Mischungsverhältnissen bestehen. In den festen Fetten (Talgen) sollen hauptsächlich das Tristearin und Tripalmitin, in den weicheren (Schmalzen, Butter) das Tripalmitin und Triolein vorherrschen.

Ob jemals angenommen wurde, dafs die Fettsäuren auch als gemischte Glyceride oder doch wenigstens solche neben den einfachen Glyceriden im tierischen Fette vorhanden seien, habe ich nicht in Erfahrung bringen können. Angaben über das Vorkommen gemischter Fettsäure-Glyceride im Tierfette und über die Darstellung solcher aus demselben habe ich in der Litteratur

nicht finden können, aufser der einzigen in »Benedict, Analyse der Fette und Wachsarten[1])«, welcher Autor schrieb[2]): »Doch scheint es auch Fette zu geben, in welchen sich gemischte Ester des Glycerins vorfinden, wie dies Bell namentlich für die Butter wahrscheinlich gemacht hat, in welcher er ein Oleopalmitobutyrat von der Zusammensetzung

$$C_3H_5O_3 \left| \begin{matrix} C_{18}H_{33}O \\ C_{16}H_{31}O \\ C_4H_7O \end{matrix} \right.$$

annimmt, und weiter[3]): »Nach Bell enthält die Butter wahrscheinlich gemischte Ester des Glycerins, was schon deshalb wahrscheinlich ist, weil Triacetin[4]) in Wasser löslich ist. Extrahiert man Butterfett mit heifsem Alkohol, so geht ein Fett (2—3 % vom Gewicht der Butter) in Lösung, welches bei 15,5° C. schmilzt und 13—14 % lösliche neben 79—80 % unlöslichen Fettsäuren enthält. Mischt man der Butter hingegen Tributyrin zu, so läfst sich dasselbe vollständig mit Alkohol extrahieren. Der niedrige Schmelzpunkt des extrahierten Fettes rührt nicht von einem höheren Ölsäuregehalt her, indem die Fettsäuren desselben höher als die Butterfettsäuren schmelzen. Daher ist wahrscheinlich ein Oleopalmito-butyrat vorhanden. In Übereinstimmung damit haben Blyth und Robertson[5]) aus der Butter ein krystallinisches Glycerid von der Formel

$$C_3H_5 \left| \begin{matrix} C_4H_7O_2 \\ C_{16}H_{31}O_2 \\ C_{18}H_{33}O_2 \end{matrix} \right.$$

abgeschieden.«

Rein spekulativ hätte man vielleicht darauf kommen müssen, dafs wahrscheinlich alle Fette mehr oder weniger aus gemischten Glyceriden bestehen. Denn man kann doch kaum annehmen, dafs bei der Bildung von Neutralfetten, sei es aus Eiweifs, sei es aus Kohlehydraten, immer nur gerade soviel der einzelnen

1) III. Auflage, herausgegeben von Ferd. Ulzer. Berlin, 1897. Springer.
2) a. a. O., S. 43.
3) a. a. O., S. 544 u. 545.
4) Soll wohl heifsen: Tributyrin.
5) Vergl. Chemiker-Zeitung, 1889, 13, S. 128.

Fettsäuren und des Glycerins entsteht, als notwendig ist, normale einfache Glyceride zu bilden.

Wenn trotzdem immer als bewiesen angesehen wurde, dafs nur einfache Triglyceride in den tierischen Fetten[1]) vorkommen, so liegt der Grund hierfür hauptsächlich wohl darin, dafs durch die Untersuchungen Berthelots[2]) über die Fette dargethan worden war, dafs einfache Triglyceride synthetisch darstellbar sind, und dafs dieselben Eigenschaften besitzen, welche mit denjenigen der aus tierischen und pflanzlichen Fetten isolierten Triglyceride, bezw. der Körper, welche man für einfache Triglyceride ansah, übereinstimmen.

Allerdings gab es Beobachtungen, die den Verdacht erwecken konnten, dafs bezüglich des Vorkommens nur von einfachen Triglyceriden in Neutralfetten unser Wissen noch lückenhaft sei. Zunächst die Beobachtung von Heintz, dafs reines Tristearin aus tierischen Fetten nicht zu gewinnen war.

Heintz[3]) schrieb wörtlich: »Als ich meine Arbeiten über die tierischen Fette begann, hatte ich gehofft, durch Umkrystallisieren derselben aus der ätherischen Lösung endlich chemisch reine Fette abzuscheiden, wie man nach Lecanu aus dem Hammelfett nach dieser Methode reines Stearin erhalten sollte. Allein diese Hoffnung mufste ich bald aufgeben, ich mufste mich sogar überzeugen, dafs das nach Lecanus Methode gewonnene Stearin immer noch nicht rein ist. Denn wenn es verseift wird, so liefert es nach Zersetzung der entstandenen Seife durch Kochen mit verdünnter Salzsäure eine Säure, deren Schmelzpunkt weit unter dem der Stearinsäure liegt. Später hat auch Patric Duffy nachgewiesen, dafs das nach Lecanus Methode gewonnene Stearin, dessen Schmelzpunkt um 62° liegt, durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisieren aus sehr viel Äther in einen Stoff von viel höherem Schmelzpunkt übergeführt werden kann. Das bei 62° C. schmelzende Stearin liefert bei der Verseifung

1) In einigen Pflanzenfetten hat man bekanntlich auch Diglyceride nachgewiesen.

2) Journal de Pharmac. T. XXIV.

3) Heintz, Über die Fette. Journal f. prakt. Chemie, 1855, Bd. III, S. 49.

eine Säure, deren Schmelzpunkt bei 64° liegt. Ebensowenig gelang es mir, aus dem Menschenfett ein reines Fett zu erhalten.«

Der von Heintz genannte Patric Duffy[1]) hat das Stearin genau untersucht. Erhalten hat er es, wie schon erwähnt, durch wiederholtes Umkrystallisieren von Hammeltalg aus Äther in der Weise, dafs bei den ersten 5—6 Krystallisationen das 10—15fache, bei den folgenden das hundertfache Quantum des Äthers angewandt wurde. Nach fünfmaligem Umkrystallisieren zeigte das Produkt den Schmelzpunkt 61,3°, nach 17maligem den von 63°, nach 32maligem denjenigen von 64°. Die Ausbeute betrug schliefslich pro Kilogramm Hammeltalg 2 g Stearin (Tristearin).

Bei seinen Versuchen über die Resorption verschiedener Fette aus dem Darmkanale hat L. Arnschink[2]) sich eines Tristearins bedient, das durch Umkrystallisieren aus Hammeltalg erhalten war und dessen Schmelzpunkt er zu 59,7° C. gefunden hatte. Dasselbe bestand zu 94,96% aus Fettsäuren und 5,04% aus Glycerin (vergl. die Fufsnote a. a. O. S. 437). Nun ergiebt aber die einfache Rechnung, dafs Tristearin 95,73% Stearinsäure enthält. Eine Verbindung von der Formel

$$C_3H_5\begin{cases}C_{18}H_{35}O_2\\C_{18}H_{35}O_2\\C_{16}H_{31}O_2,\end{cases}$$

Distearopalmitin, würde immer noch 95,59% Fettsäuren enthalten. Daher ist ohne weiteres klar, dafs Arnschink kein reines Tristearin unter den Händen gehabt hat; sein Tristearin war entweder ein gemischtes Triglycerid oder ein Gemisch von Tristearin und Tripalmitin. Also auch ihm ist es nicht geglückt, durch Umkrystallisieren tierischen Fettes reines Tristearin zu gewinnen.

Eine weitere, höchst auffällige Erscheinung ist die, dafs viele Beobachter den Schmelzpunkt des anscheinend reinen Tristearins aus Tierfett verschieden angegeben haben. Arnschink hat denselben zu 59,7° angegeben und bemerkt in der Fufsnote[3]):

1) Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. V, p. 197.
2) Zeitschrift f. Biologie, 1890, Bd. 26, S. 437.
3) a. a. O., S. 437.

»Gewöhnlich wird als Schmelzpunkt des Stearins 63° angegeben.« Patric Duffy gab ihn zu 64° an.[1]) Aber ganz besonders auffällig ist die von Heintz[2]) bestätigte Angabe Patric Duffys, dafs das Tristearin zwei Schmelzpunkte besitzt, nämlich bei 55° C. und 71° C. Über diese höchst merkwürdige Beobachtung äufserte sich Heintz folgendermafsen:

»Bei der Untersuchung des bei 62° C. schmelzenden Stearins beobachtete ich eine Erscheinung, die bis dahin nicht bekannt war. Wenn man es nämlich in ein Kapillarrohr einschliefst, so wird es schon bei 51° bis 52° vollkommen durchsichtig, trübt sich aber wieder bei Steigung der Temperatur und wird endlich nochmals durchsichtig. Ich glaubte damals, das erste Durchsichtigwerden sei mit keinem wahren Schmelzen verbunden, weil, wenn man ein dünnes Blättchen des Stearins in Wasser taucht, dessen Temperatur einige und 50° C. beträgt, zwar ein Durchsichtigwerden beobachtet wird, aber die Masse nicht in einen Tropfen zusammenfliefst. Später hat Patric Duffy diese Erscheinung ebenfalls beobachtet und zugleich behauptet, dafs bei der Temperatur von einigen 50 Graden doch eine wahre Schmelzung des Stearins stattfinde. Ich habe mich neuerdings davon überzeugt, dafs dieses in der That richtig ist, und dafs ein Stearinblättchen, wenn es nur hinreichend dünn ist, wirklich in Wasser von 52° C. flüssig wird. P. Duffy erklärt diese Erscheinung für die Folge der Bildung verschiedener isomerer Modifikationen des Stearins. Allein, da man bis dahin noch nicht chemisch reines Stearin dargestellt hatte, so konnte sie auch eben durch die Gemischtheit veranlafst sein, und es entsteht daher gerecht die Frage, ob auch chemisch reines Stearin diese Erscheinung zeigt.

Da man aus tierischen Fetten das Stearin nicht in reinem Zustande gewinnen kann, so benutzte ich die Methode von Berthelot, es aus der reinen Stearinsäure und Glycerin wieder zusammenzusetzen. Ich erhielt in der That ein Stearin, das bei seiner Verseifung in Glycerin und vollkommen reine Stearinsäure zerfiel, und es gelang mir nun nachzuweisen, dafs auch dieses

1) a. a. O.
2) a. a. O., S. 50.

chemisch reine Stearin zwei Schmelzpunkte besitzt, wovon der eine bei 55° C., der andere bei 71,6° C. liegt. Es ist daher auch die Ansicht von P. Duffy als richtig zu betrachten, dafs nämlich das Stearin durch eine bestimmte Temperatur in eine andere isomere Modifikation übergehe, die sich durch einen höheren Schmelzpunkt (71,6°) auszeichnet und die entsteht, wenn das Stearin längere Zeit, bis etwa 60° C., erhitzt wird. Diese Modifikation geht aber durch Erhitzung über 71,6° C. in die bei 55° C. schmelzende über.«

Welche Modifikationen mit so verschiedenen Schmelzpunkten entstehen sollten, ist jedoch nicht dargelegt, ist auch schwer zu erklären, da das Tristearin ein normaler Ester ist und bei der Verseifung in Glycerin und dieselbe Stearinsäure zerfällt, welche zur Darstellung desselben gedient hat.

Die Merkwürdigkeit, dafs ein scheinbar chemisch reiner Körper, wie das Tristearin, zwei Schmelzpunkte besitzt, war mit der Annahme der Bildung verschiedener Modifikationen ganz sicher auch nicht erklärt; aber man konnte sie nunmehr wenigstens ganz beruhigt im Buche der Wissenschaft buchen.

Herr Professor Dr. Pfeiffer hat mir gesprächsweise seine Bedenken hinsichtlich der Berechtigung dieser Annahme von Duffy-Heintz mitgeteilt und gemeint, dafs die Erscheinung eines doppelten Schmelzpunktes des Tristearins — und auch des Tripalmitins[1]) — sich wohl noch anders deuten lasse als durch die Hypothese von der Bildung verschiedener Modifikationen, nämlich durch die Umbildung gemischter Triglyceride in Mischungen einfacher normaler Glyceride. Er hat mich dadurch veranlafst, zu untersuchen, ob in den tierischen Fetten überhaupt einfache normale Glyceride oder gemischte vorkommen.

Das Ergebnis der Untersuchung, die unter Leitung des Herrn Professors Dr. Pfeiffer im Hygienischen Institut zu Rostock ausgeführt wurde, teile ich in nachstehendem mit. Es bestätigt die Richtigkeit der Bedenken und thut das Vorkommen von gemischten Triglyceriden im Tierfett, wenigstens für Hammel- und Rindertalg, dar.

1) Vergl. später S. 16.

II.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung reinen Tristearins benutzte ich teils Hammel-, teils Rindertalg, welche zunächst durch Auspressen mit einer gewöhnlichen Fruchtpresse unter Beobachtung der von Soxhlet für die Herstellung von Fleischsaft angegebenen Regeln — dünne Prefskuchen und Zwischenlagerung von Drahtnetzen zwischen die einzelnen Prefsportionen — von der Hauptmasse der bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Glyceride befreit wurden. Dieses Auspressen geht recht gut von statten, wenn man zuerst die Presse sehr langsam anzieht, andernfalls prefst man den Talg in feinen Schnüren durch die Poren der Prefstücher hindurch. Die ausgeprefsten flüssigen Glyceride erstarrten bei geringer Temperaturerniedrigung zu einer butterartigen Masse, der Prefsrückstand — fest und weifs — wurde in Form dünner, harter Scheiben erhalten, die bei 51° C. schmolzen, während der ursprüngliche Hammeltalg bei 48° C., der Rindstalg bei 42° C. schmolz.[1])

Der in Stücke zerbrochene Prefsrückstand wurde alsdann mit 95% Alkohol gekocht, die erkaltete alkoholische Lösung, aus der grofse Mengen Fett sich krystallinisch abgeschieden hatten, abfiltriert und der Destillation unterworfen. Ich erhielt aus derselben noch grofse Quantitäten leicht schmelzbaren Fettes. Nach zweimaliger Wiederholung dieses Verfahrens blieben im erkalteten Alkohol nur noch geringe Portionen Fett gelöst. Der krystallinische Filterrückstand besafs einen Schmelzpunkt von 51,5° C. Durch öfter wiederholtes Umkrystallisieren desselben aus siedendem Alkohol gelang es nicht, ein höher schmelzendes Fett zu isolieren. Leicht gelang das hingegen bei Verwendung

1) Die Schmelzpunktbestimmung wurde in einem möglichst engen Kapillarrohr vorgenommen, das an das Quecksilbergefäfs des Thermometers angebunden wurde. Das Thermometer mit der Kapillare tauchte entweder in Wasser oder Schwefelsäure, die in einem weiten Reagenzglas verwahrt wurden. Letzteres tauchte in ein mit viel Wasser gefülltes Becherglas oder Rundkölbchen ein.

von Äther in gröfserer Menge als Lösungsmittel, namentlich wenn die auskrystallisierten Fette durch Absaugen auf einer Filterplatte rasch vom Äther befreit wurden. Bei der ersten Ätherkrystallisation erhielt ich eine schuppige Krystallmasse vom Schmelzpunkt 55° C. Das in Äther gelöst verbliebene und daraus durch Verdampfen des Äthers erhältliche Fett war vom Schmelzpunkt 32° C. Das bei 55° schmelzende Fett, nach Leffmann-Bean verseift, lieferte nach Zerlegung der Seife mit verdünnter Salzsäure Fettsäuren, welche bei 54° C., nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 63,5° C. schmolzen, also ein Gemisch verschiedener, jedenfalls mindestens zweier Fettsäuren waren. Wiederholtes Umkrystallisieren des bei 55° schmelzenden Fettes aus Äther brachte zunächst kein höher schmelzendes Produkt. Wurde das Fett aber aus viel Äther bei Zimmertemperatur umkrystallisiert, so resultierte anfangs ein Fett vom Schmelzpunkt 58,5° C. (der Äther enthielt ein solches vom Schmelzpunkt 42°) und schliefslich ein solches vom Schmelzpunkt 62,5° (Schmelzpunkt des in Äther gelösten Teiles 52°), das bei noch so häufigem Umkrystallisieren immer wieder diesen Schmelzpunkt 62,5° C. zeigte. Nunmehr zeigte auch der in Äther gelöste Anteil konstant diesen Schmelzpunkt, offenbar lag ein einheitlicher Körper, nicht mehr ein Gemisch von Triglyceriden, vor. Eine Probe des in schönen glänzenden Blättchen krystallisierenden Fettkörpers besafs die Verseifungszahl (Köttstorfer) 195,65.[1]) Reines Tristearin hat als Verseifungszahl 188,8. Sonach kann mein bei 62,5° C. schmelzender Fettkörper kein reines Tristearin gewesen sein. Nahm man an, dafs er ein gemischter Glycerinester der Palmitin- und Stearinsäure war, so konnte er entweder 1 Molekül Palmitinsäure auf 2 Moleküle Stearinsäure oder 2 Moleküle Palmitinsäure auf 1 Molekül Stearinsäure enthalten, entweder ein Distearopalmitin oder ein Dipalmitostearin sein. Ersteres erfordert eine Verseifungszahl von 194,9, letzteres eine solche von 201,4.

1) 0,222 g verbrauchten bei der Verseifung 1,55 ccm $^1/_2$ Normal-Kalilauge = 43,4 mg KOH; 0,4275 g 2,99 ccm $^1/_2$ Normal-Kalilauge = 83,72 mg KOH. Die Verseifungszahl ist demnach 195,5 und 195,8, im Mittel 195,65.

Stellt man diese Zahlen in einer Reihe zusammen, so sieht man sofort, dafs mein Fettkörper nur ein Distearopalmitin sein konnte. Denn es beträgt die Verseifungszahl für

Tristearin	Distearopalmitin	Dipalmitostearin
188,8	194,9	201,4

das von mir hergestellte Präparat
195,65.

Ölsäure enthielt das Präparat nicht, wie die (v. Hüblsche) Jodadditionsbestimmung ergab. Würde es ein Gemisch von Tristearin und Tripalmitin gewesen sein, so müfste sich beim Umkrystallisieren aus Äther das Mischungsverhältnis haben ändern lassen, was, wie oben mitgeteilt, aber nicht der Fall war.

Die aus dem Präparat isolierten Fettsäuren schmolzen bei 64°. Dieser Schmelzpunkt ist nach Heintz[1]) möglich für ein Gemisch von Palmitinsäure und Stearinsäure im Verhältnis von 70—80 Teilen letzterer und 20—30 Teilen ersterer. Distearopalmitin enthält die beiden Fettsäuren gemischt im Verhältnis von 67,7 Teilen Stearinsäure auf 32,3 Teile Palmitinsäure; also auch der Schmelzpunkt der Fettsäuren von 64° pafst gut auf ein Distearopalmitin.

Auch aus dem Rindstalg gelang es neben den noch zu beschreibenden Körpern dieses Distearopalmitin herzustellen, nicht aber Tristearin. Ich glaube daher, dafs im Hammel- und Rindertalg, oder — um mich vorsichtiger auszudrücken — in den von mir untersuchten Proben Tristearin nicht vorhanden war.

Ich sage: »von mir untersuchten Proben Tristearin nicht vorhanden war,« denn es könnte recht wohl gelegentlich auch Tristearin im Hammeltalg gefunden werden, namentlich wenn andere Methoden der Darstellung des Tristearins, z. B. ein anderes Lösungsmittel statt Alkohol und Äther, zur Anwendung kommen würden oder aber der Talg vorher stark erwärmt würde. Ich habe nämlich folgende Beobachtung gemacht: Als das bei 62,5° C. schmelzende, nunmehr als Distearopalmitin bezeichnete Fett aus Äther ohne Veränderung nicht mehr umzukrystallisieren war, versuchte

1) Vergl. a. a. O., S. 12, Tabelle.

ich auf Rat von Prof. Pfeiffer nacheinander aus Chloroform, Benzol und schliefslich aus Amylalkohol, jeweils bei Siedehitze, umzukrystallisieren. Die Krystallisationen aus Benzol und Chloroform schmolzen wieder bei 62,5° C., die aus Amylalkohol aber bei 66,8°. Dieser letztere Schmelzpunkt blieb nun konstant bei jeder wiederholten Krystallisation aus Amylalkohol. Von dem anhängenden Amylalkohol durch Waschen mit Alkohol und Äther befreit, bildete das so erhaltene Fett prachtvoll glänzende Schuppen, ähnlich denen der reinen Stearinsäure, die daraus durch Verseifung des Fettes und Zerlegung der Seife auch sofort in vollkommener Reinheit (Schmelzpunkt 69,2°) gewonnen wurde. Die Verseifungszahl des Fettes war 191,0[1]). Reines Tristearin erfordert die Verseifungszahl 188,8. Die Übereinstimmung beider Werte ist genügend grofs und ich halte mich daher für berechtigt, das beschriebene Fett für wirklich reines Tristearin anzusprechen. Dieses Tristearin kann aber offenbar nur so entstanden gedacht werden, dafs sich bei der Siedehitze des Amylalkohols (138°) das Distearopalmitin umgelagert hat in Tristearin und Tripalmitin. Selbstverständlich könnte eine solche Umlagerung auch vor sich gehen bei stärkerer Erhitzung des Distearopalmitins für sich ohne Lösungsmittel und damit würde die Beobachtung eines doppelten Schmelzpunktes von Duffy-Heintz eine sehr einfache Erklärung finden. Zuerst würde das Distearopalmitin (oder vielleicht ein Dipalmitostearin) als solches schmelzen, dann sich umlagern unter Bildung des schwerer schmelzbaren Tristearins, das bei dieser Temperatur (55°) noch auskrystallisieren könnte, um neuerdings bei höherer Temperatur (71,6°) wieder zu schmelzen. Die höhere Schmelztemperatur von Duffy-Heintz kann sehr wohl die Endtemperatur des Schmelzens sein, die man bei Fettgemischen immer höher findet als die Anfangstemperatur.

Diese Erklärung involviert allerdings einen Zweifel an der Behauptung dieser Autoren, dafs sie reines Tristearin in Händen gehabt haben.

1) 0,9589 g verbrauchten bei der Verseifung 6,53 ccm $^1/_2$ Normal-Kalilauge = 182,84 mg KOH; 0,9588 g 6,56 ccm $^1/_2$ Normal-KOH = 183,68 mg KOH. Die Verseifungszahl ist demnach 190,6 und 191,5, im Mittel 191,0.

Aber diesen Zweifel lassen auch die Analysenangaben von Heintz selbst zu. Er fand 100 Teile seines synthetischen Tristearins aus 95,50 Teilen Stearinsäure bestehend, während es nach der Berechnung aus 95,73 Teilen Stearinsäure bestehen sollte.[1]) Der Gehalt des Distearopalmitins mit 95,59 Teilen Stearinsäure in 100 Teilen kommt an den von Heintz für sein reines Tristearin ermittelten (95,50) jedenfalls noch näher heran als an den für das reine Tristearin berechneten.

An meinem reinen Tristearin konnte ich nie einen doppelten Schmelzpunkt beobachten. Versuche, solches auf anderem als dem von Berthelot empfohlenen Wege synthetisch darzustellen, mifslangen und leider war die Menge des gewonnenen Distearopalmitins schliefslich auch so zusammengeschmolzen, dafs ich darauf verzichten mufste, die Frage der Richtigkeit des doppelten Schmelzpunktes des Tristearins endgültig zu lösen. Dieselbe wird jedoch nach Mitteilung des Herrn Professors Dr. Pfeiffer jetzt im Hygienischen Institut zu lösen versucht.

Nachdem mir gelungen war, ein erstes gemischtes Glycerid der Stearin- und Palmitinsäure darzustellen, wuchs natürlich meine Hoffnung, noch mehrere derselben zu gewinnen und in der That gelang es mir nach einander ein Dipalmitostearin, ein Dipalmitoolein und ein Stearopalmitoolein nebst reinem Tripalmitin zu isolieren. Verwendet wurden hierzu die Anteile des Hammeltalgs, welche bei der Reinigung des Distearopalmitins jeweils in Äther gelöst geblieben waren und welche, nunmehr wieder vereinigt, so lange wieder aus Äther umkrystallisiert wurden, bis Körper mit konstantem Schmelzpunkt resultierten, bei deren Umkrystallisation aus Äther der im Äther zurückbleibende Anteil den gleichen Schmelzpunkt wie die krystallinische Ausscheidung aufwies.

Das Dipalmitostearin, ebenfalls in seidenglänzenden Schüppchen krystallisierend, schmolz bei 55°. Es besafs die Verseifungszahl 200,2[2]) und addierte zum Beweis der Abwesenheit von

1) Vergl. a. a. O., S. 51.

2) 0,2108 g verbrauchten zur Verseifung 1,51 ccm $^1/_2$ Normal-Kalilauge = 42,28 mg KOH; 0,2872 g verbrauchten 2,05 ccm $^1/_2$ Normal-Kalilauge = 57,40 mg KOH. Die Verseifungszahl ist hiernach 200,6 und 199,9, im Mittel 200,2 g.

Ölsäure kein Jod. Theoretisch berechnet sich die Verseifungszahl des Dipalmitostearins zu 201,4. Die Übereinstimmung des berechneten und gefundenen Wertes ist eine genügend gute.

Zur Darstellung der niedriger schmelzenden, ölsäurehaltigen gemischten Glyceride wurden, um zu verhüten, dafs beim Ausschmelzen der tierischen Fettgewebe, hauptsächlich Rinderfett, Umlagerungen stattfänden, zuerst ätherische Extrakte der Fette aus dem lufttrockenen Fettgewebe dargestellt, aus denen dann nach Entfernung der schwerer schmelzenden Anteile durch Krystallisieren bei Zimmertemperatur die leichter löslichen und schmelzbaren ölsäurehaltigen Glyceride bei starker Abkühlung auskrystallisierten. Sie wurden sehr bald mit konstantem Schmelzpunkt erhalten. Es waren ihrer zwei, ein Dipalmitoolein und ein Stearopalmitoolein. Ersteres nicht mehr so schön krystallisierend zu erhalten wie das Distearopalmitin und Dipalmitostearin, schmolz bei 48°, besafs eine Verseifungszahl[1]) von 202,7 und addierte 30,18 % Jod[2]), entsprechend einem Ölsäure-Gehalt von 33,5 %. Der Vergleich der gefundenen und für Dipalmitoolein berechneten Werte ergibt gute Übereinstimmung.

	berechnet	gefunden
Verseifungszahl . . .	201,9	202,7
Jodaddition in % . . .	30,53	30,18
Ölsäuregehalt in % . .	33,89	33,50.

Das fast talgartige Stearopalmitoolein schmolz bereits bei 42°, addierte 29,31 % Jod[3]) und zeigte eine Verseifungszahl von 195,0[4]).

1) 0,1558 g verbrauchten zur Verseifung 1,13 ccm $^1/_2$ Normal-Kalilauge = 31,64 mg KOH, 0,2228 g verbrauchten 1,61 ccm $^1/_2$ Normal-Kalilauge = 45,08 mg KOH. Die Verseifungszahl ist demnach 203,1 und 202,3, im Mittel 202,7 g.

2) 0,5994 g addierten 182,4 mg Jod = 30,43 %, 0,5203 g addierten 155,8 mg Jod = 29,94 %. Mittel: 30,18 %.

3) 0,5722 g und 0,5703 g addierten je 168,74 mg Jod = 29,14 und 29,59, im Mittel 29,31 %.

4) 0,2545 g verbrauchten zur Verseifung 1,78 ccm $^1/_2$ Normal-Kalilauge = 49,84 mg KOH; 0,2302 g verbrauchten 1,61 ccm $^1/_2$ Normal-Kalilauge = 45,08 mg KOH. Die Verseifungszahl ist hiernach 194,3 und 195,8, im Mittel 195,0.

Nachstehend die Gegenüberstellung der gefundenen und für Stearopalmitoolein berechneten Werte:

	berechnet	gefunden
Verseifungszahl . . .	195,3	195,0
Jodaddition in % . . .	29,53	29,31
Ölsäuregehalt in % . .	32,78	32,53.

Interessant ist, dafs das Dipalmitoolein einen höheren Schmelzpunkt (48°) besitzt als das Stearopalmitoolein (42°). Es erinnert dies an die von Heintz[1]) ermittelte Thatsache, dafs Gemische von Fettsäuren stets niedrigere Schmelzpunkte besitzen als ihre Komponenten. Vermutlich gilt diese Eigentümlichkeit auch für Mischungen von Triglyceriden und für gemischte Triglyceride.

Ich wende mich schliefslich noch zur Beschreibung eines ebenfalls durch Umkrystallisieren aus Tierfett erhaltenen reinen Tripalmitins. Ich erhielt dasselbe zuerst aus Palmöl, später aber auch aus Hammeltalg und Rindertalg, bin mir aber nicht sicher, ob dasselbe nicht erst durch Umlagerung aus einem oder zwei gemischten Triglyceriden entstanden ist. Bei dem vielfachen Umkrystallisieren aus Alkohol und Äther mit wiederholter Verjagung des Überschusses des Lösungsmittels auf dem Wasserbade kann es sehr wohl erst entstanden sein. Es krystallisierte in rundlichen Körnchen (in letzterer Form namentlich das aus Palmöl gewonnene), schmolz bei 52° und besafs eine Verseifungszahl[2]) von 207,6; Jod addierte es nicht. Für reines Tripalmitin berechnet sich die Verseifungszahl zu 208,4.

Bei der Verseifung und Zerlegung der gebildeten Seife lieferte das Tripalmitin eine Säure, die bei 62° schmolz und auch beim Umkrystallisieren aus Alkohol diesen Schmelzpunkt behielt. In den Lehrbüchern[3]) wird dem Tripalmitin ebenfalls ein doppelter

1) Vergl. a. a. O., S. 7 u. ff.

2) 0,2517 g verbrauchten zur Verseifung 1,87 ccm $^1/_2$ Normal-Kalilauge = 52,36 KOH; 0,3406 g verbrauchten 2,52 ccm $^1/_2$ Normal-Kalilauge = 70,56 mg KOH. Die Verseifungszahl ist somit 208,0 und 207,2, im Mittel 207,6.

3) Vergl. Benedict, S. 44.

Schmelzpunkt zugesprochen, nämlich 50,5° C. und 66,5° C. Bezüglich dieses doppelten Schmelzpunktes des Tripalmitins gilt natürlich das Gleiche, was ich bezüglich desjenigen des Tristearins gesagt habe.

III.

Fasse ich das Ergebnis der obigen Untersuchungen zusammen, so kann ich wohl behaupten, dafs es mir gelungen ist, den Nachweis zu erbringen, dafs in tierischen Fetten gemischte Triglyceride vorkommen, dafs es hingegen nicht wahrscheinlich erscheint, dafs reines Tristearin in der Regel in denselben vorhanden ist, dafs letzteres vielmehr, wo es aus tierischen Fetten gewonnen wird, ein Kunstprodukt ist, entstanden durch Umlagerung gemischter Triglyceride. Hinsichtlich des Vorkommens von reinem Tripalmitin mufs ich die Entscheidung noch offen lassen.

Dafs die von mir erörterten gemischten Triglyceride auch wirklich solche sind, ist durch die von mir mitgeteilten Verseifungs- bezw. Jodadditionszahlen wohl über allen Zweifel gestellt. Wären die beschriebenen Körper nur Mischungen gewesen, so müsste durch das immer wiederholte Umkrystallisieren aus den verschiedensten Lösungsmitteln und mit den verschiedensten Mengen derselben sicher eine Entmischung derselben möglich gewesen sein und hätte dann ihr Schmelzpunkt auch nicht konstant bleiben können.

Man könnte darüber im Zweifel sein, ob meine gemischten Triglyceride nicht erst recht Kunstprodukte seien. Wären sie das aber, so wäre meine Arbeit erst recht nicht überflüssig, indem sie darzuthun vermöchte, wie leicht die Neutralfette Umbildungen fähig seien. Man müfste dann aber auch für den lebenden Körper diese Fähigkeit der Umbildung zugeben.

Schliefslich möchte ich das Resultat obiger Untersuchungen noch in einer Übersichtstabelle wiedergeben:

Tabelle der im tierischen Fette möglichen, von mir darin gefundenen bezw. aus denselben dargestellten Triglyceride der Stearin-, Palmitin- und Ölsäure.

	Formel	Molekulargewicht	Schmelzpunkt	Verseifungszahl		Ölsäuregehalt	
				berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
Tristearin	C_3H_5 $C_{18}H_{35}O_2$ $C_{18}H_{35}O_2$ $C_{18}H_{35}O_2$	890	66,8 °	188,8	191	—	—
Distearo-palmitin	C_3H_5 $C_{18}H_{35}O_2$ $C_{18}H_{35}O_2$ $C_{16}H_{31}O_2$	862	62,5 °	194,9	195,6	—	—
Dipalmito-stearin	C_3H_5 $C_{18}H_{35}O_2$ $C_{16}H_{31}O_2$ $C_{16}H_{31}O_2$	834	55 °	201,4	200,2	—	—
Tripalmitin	C_3H_5 $C_{16}H_{31}O_2$ $C_{16}H_{31}O_2$ $C_{16}H_{31}O_2$	806	52 °	208,4	207,6	—	—
Distearo-olein	C_3H_5 $C_{18}H_{35}O_2$ $C_{18}H_{35}O_2$ $C_{18}H_{33}O_2$	838	unbekannt	189,2	unbekannt	31,76	unbekannt
Dipalmito-olein	C_3H_5 $C_{16}H_{31}O_2$ $C_{16}H_{31}O_2$ $C_{18}H_{33}O_2$	832	48 °	201,9	202,7	33,89	33,50
Dioleo-stearin	C_3H_5 $C_{18}H_{35}O_2$ $C_{18}H_{33}O_2$ $C_{18}H_{33}O_2$	886	unbekannt	189,6	unbekannt	63,66	unbekannt
Dioleo-palmitin	C_3H_5 $C_{18}H_{33}O_2$ $C_{18}H_{33}O_2$ $C_{16}H_{31}O_2$	858	unbekannt	195,8	unbekannt	65,73	unbekannt
Stearo-palmito-olein	C_3H_5 $C_{18}H_{35}O_2$ $C_{16}H_{31}O_2$ $C_{18}H_{33}O_2$	860	42 °	195,3	195,0	32,78	32,53
Triolein	C_3H_5 $C_{18}H_{33}O_2$ $C_{18}H_{33}O_2$ $C_{18}H_{33}O_2$	884	unbekannt	190,0	unbekannt	95,70	unbekannt